

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-134940

(43) 公開日 平成7年(1995)5月23日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 J 9/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 7354-5E

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-281462

(22) 出願日 平成5年(1993)11月10日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 藤田 真人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー

ディーケイ株式会社内

(72) 発明者 萩原 淳

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー

ディーケイ株式会社内

(72) 発明者 長野 克人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー

ディーケイ株式会社内

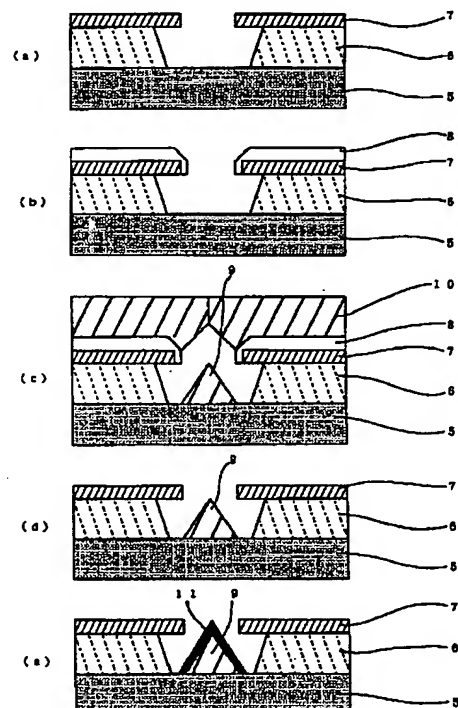
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子放出素子の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 エミッタ基体の表面にエミッタ基体材料より低い仕事関数を有する化学的に安定な導電性被膜を有する電子放出素子化の製造方法を提供する。

【構成】 表面に被膜のないエミッタ基体9を作製した後、エミッタ基体が設けられている表面に炭化、窒化、ホウ化等の処理をして、金属よりなるエミッタ基体の表面に、炭化、窒化、ホウ化物等の被膜11を設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 エミッタ基体の表面が、前記エミッタ基体を構成する金属材料より低い仕事関数を有する化学的に安定な導電性材料で被覆されている電子放出素子の製造方法において、前記エミッタ基体の表面に炭化、窒化、ホウ化のいずれか1種または2種以上の処理をしてエミッタ基体材料より低い仕事関数を有する化学的に安定な導電性被膜を前記エミッタ基体の表面に形成する電子放出素子の製造方法。

【請求項2】 前記エミッタ基体は基板上に設けられており、かつ前記基板に概ね平行に底状突出部を有する楔型エミッタであって、前記底状突出部において前記エミッタ基体の基板側まで均一に前記導電性被膜を形成する請求項1の電子放出素子の製造方法。

【請求項3】 ゲート電極と前記エミッタ基体を薄膜プロセスを用いて基板上に一体的に形成した後に、前記ゲート電極と前記エミッタ基体が形成されている前記基板面を炭化、窒化、ホウ化のいずれか1種または2種以上の処理が為される雰囲気中に晒し、優先的に前記エミッタ基体の表面に炭化、窒化、ホウ化のいずれか1種または2種以上の処理をする請求項1または2の電子放出素子の製造方法。

【請求項4】 前記エミッタ基体は、4A族、5A族および6A族から選ばれる1種以上よりなる請求項1ないし3のいずれかの電子放出素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子源として使用する電界放射型電子放出素子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電界放射型冷電子源は半導体の微細加工技術を利用してミクロンサイズに製造できしかも集積化やパッチ加工が容易であるため、熱電子放射型電子源では不可能であったGHz増幅器や大電力・高速スイッチング素子、さらには高精細度フラットパネルディスプレイ用電子源への応用が期待されており、国内外において盛んに研究開発がなされている。

【0003】特性の良い冷電子源を作製するためには電子を放出し易い材料で、曲率半径0.1μm以下の鋭い先端形状を有する陰極を形成するとともに、陰極先端と電子引き出し電極の距離を極力近づけて配置させるように設計する必要がある。

【0004】第5図にもっとも実績のある電界放射型冷陰極のひとつであるコーン型エミッタを有する電子放出素子の側断面概略を示す。このエミッタの形成方法は文献(J. Appl. Phys., Vol. 47, No. 12, December 1976, p. 5248-5263)に詳しく記載されている。しかしモリブデンやタングステンなどの金属の蒸着により形成されたコーン型エミッタは仕事関数が高いために、電子を引き出すために要する電圧が高く、またエミッタ表面へのガス

の吸着に起因する電子放出特性の劣化が起こりやすい等の問題があった。

【0005】エミッタ表面へのガスの吸着の問題を解決するためにエミッタ材料としてガスが吸着しにくい白金、パラジウム、イリジウム、ロジウムなどの金属またはそれらを含む合金で形成することが試みられている

(特開平4-138636号公報)ものの電子を引き出すためには100V程度の電圧を印加する必要があり、種々のデバイスに応用するうえにおいてはよりいっそうの低電圧化の必要性がある。

【0006】そこで電子引きだし電圧、特性劣化の両方の問題を解決する方法としてエミッタ表面に低い仕事関数を有する、化学的に安定な抵抗材料を被覆する試み(特開平2-220337号公報)がなされており、50V程度の電子引きだし電圧から電子の放出が開始し、かつ安定動作が可能になった。

【0007】しかし、一旦コーン状に形成したエミッタ基体の表面のみに金属酸化物、金属炭化物などの低仕事関数材料を被覆するためには非常に複雑なプロセスが必要であり実用化するには至っていない。

【0008】特に、金属酸化物や金属炭化物は化学的に安定であるからケミカルエッチングによる加工は難しく、一旦面状に形成した金属酸化物や金属炭化物をフォトリソグラフィにより加工し、鋭い先端形状を有するエミッタを形成することは非常に困難である。

【0009】前記公報には、エミッタ基体の表面に金属炭化物が被覆されている冷陰極基体が開示されているものの、コーン状に形成したエミッタ表面のみに金属炭化物を形成する具体的な方法については、何ら開示されていない。

【0010】また、同じく前記公報には、コーン状に形成したエミッタ表面に金属酸化物の被膜を形成する方法が開示されているものの、この方法では基板に平行な底状突出部を有する楔状エミッタ基体の表裏全面に均一な被膜を形成することは困難である。

【0011】一方最近になって、半導体プロセスでシリコンのエミッタ基体を形成し、高温でエチレンガスと反応させることにより、エミッタ基体の表面に炭化シリコンの被膜を形成する方法が報告された。(40th international field Emission Symposium Program and Abstract, 1993, p12) しかしながら、上記構成ではエミッタ基体に半導体のシリコンを使っているため、エミッタ基体材料(シリコン)とその表面を被覆している導電材料(炭化シリコン)の仕事関数は共に大きく、駆動電圧の低い電子放出素子を得ることはできない。また、単結晶シリコン基板を用いるので、大面積が要求されるフラットパネルディスプレイとしての用途には限界がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】金属やシリコン単結晶を陰極に使用した微小電界放射型冷電子源は電子放出を

起こさせるために、エミッタとゲート電極との間に通常100 V以上の電圧を印加する必要がある、デバイスに応用した場合駆動回路のIC化が困難である。

【0013】さらに 10^{-8} Torr程度の真空中で駆動させるデバイスに応用した場合残留ガスがエミッタ表面に吸着するとエミッタ表面の仕事関数を増加させるため放出電子電流が減少する。またエミッタ先端部分が加熱されると吸着ガスの脱離にともなう局所的圧力上昇がおこり、局所的な放電によるエミッタ表面の損傷という問題が発生するため、安定な放出電子電流を得ることが困難である。

【0014】本発明は電子引き出し電圧が低く、放出電子電流が安定してデバイスの長寿命化を達成した微細な電子放出素子、すなわちエミッタ基体の表面にエミッタ基体材料より低い仕事関数を有する化学的に安定な導電性被膜を有する電子放出素子を、広い面積に渡って均一に製造する方法を提供するものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】これらの目的は、下記

(1)～(4)の本発明によって達成される。

【0016】(1)エミッタ基体の表面が、前記エミッタ基体を構成する金属材料より低い仕事関数を有する化学的に安定な導電性材料で被覆されている電子放出素子の製造方法において、前記エミッタ基体の表面に炭化、窒化、ホウ化のいずれか1種または2種以上の処理をして、エミッタ基体材料より低い仕事関数を有する化学的に安定な導電性材料を前記エミッタ基体の表面に被覆する電子放出素子の製造方法。

【0017】(2)前記エミッタ基体は基板上に設けられており、かつ前記基板に平行に底状突出部を有する楔型エミッタであって、前記底状突出部において前記エミッタ基体の基板側まで均一に前記導電性被膜を形成する上記(1)の電子放出素子の製造方法。

【0018】(3)ゲート電極と前記エミッタ基体を薄膜プロセスを用いて基板上に一体的に形成した後に、前記ゲート電極と前記エミッタ基体が形成されている前記基板面を炭化、窒化、ホウ化のいずれか1種または2種以上の処理が為される雰囲気中に晒し、優先的に前記エミッタ基体の表面に炭化、窒化、ホウ化のいずれか1種または2種以上の処理をする上記(1)または(2)の電子放出素子の製造方法。

【0019】(4)前記エミッタ基体は、4 A族、5 A族および6 A族から選ばれる1種以上よりなる上記

(1)ないし(3)のいずれかの電子放出素子の製造方法。

【0020】本発明のエミッタ基体を構成する金属としては、その金属を炭化して炭化物とするか、窒化して窒化物とするか、ホウ化してホウ化物とするか、または炭化、窒化、ホウ化のいずれか2種以上の処理をして炭化物、窒化物、ホウ化物の2種以上の混合物とした場合

に、仕事関数が小さくなるものであればよく、単体の金属または合金でもよい。

【0021】好ましくは、ニッケル等よりなるゲート電極およびゲート電極とエミッタ基体の間に存在するSiO₂などからなる絶縁層より炭化、窒化、ホウ化のいずれか1種または2種以上の処理が為される雰囲気中に晒した場合に、優先的に炭化、窒化、ホウ化のいずれか1種または2種以上の処理が為される金属または合金がよい。

10 【0022】更に好ましくは、炭化物、窒化物、ホウ化物の生成自由エネルギーの小さい4 A族、5 A族および6 A族の単体金属または合金がよく、特にタンタル、チタン、ニオブ、ジルコニウム、ハフニウムがよい。

【0023】エミッタ基体の表面に炭化、窒化、ホウ化のいずれか1種または2種以上の処理をするには、エミッタ基体の周囲に炭素、窒素、ホウ素の1種以上を含むガスが接するようにしてエミッタ基体を加熱することで達成される。

20 【0024】また、この場合、エミッタ基体が設けられている基板と一緒に基板全体を加熱することが好ましい。

【0025】更に、加熱温度が高いと基板の制約を受けるので、少なくともエミッタ基体の周囲にプラズマが生じるようにすると加熱温度を下げるので好ましい。

【0026】

【作用】請求項1の発明では、表面に被膜のない従来のエミッタ基体を形成した後に、エミッタ基体が設けられている基板の表面を炭化、窒化、ホウ化のいずれか1種または2種以上の処理が為される雰囲気中に晒す。すると、エミッタ基体の表面からその雰囲気に応じて、炭素、窒素、ホウ素が拡散して、炭化、窒化、ホウ化等が進み、エミッタ基体を構成元素に含む炭化物、窒化物、ホウ化物等の被膜が形成される。エミッタ基体とこれらの被膜の界面では、炭素、窒素、ホウ素が拡散しているので、その界面が剥離することはない。

【0027】請求項2の発明では、スパッタ法、蒸着法で生じるステップカバレッジの問題がないので、楔型エミッタの底状突出部の基板側の面や先端にも均一に炭化物、窒化物、ホウ化物等の被膜を形成することができる。楔型エミッタの場合、突出部の突出している方向は基板面と平行な方向であり、突出部の先端部や突出部の基板側の面は、蒸着法やスパッタではステップカバレッジが問題になって均一な被膜を付け難いか又は被膜を付けることはできないにもかかわらず、本発明の方法によれば、電子が放出される最も重要な楔型エミッタの底状突出部の先端部分に均一な被膜を形成できる。

【0028】請求項3の発明では、表面に被膜のないエミッタ基体及びゲート電極等を従来の公知の薄膜プロセスで加工した後にそれらが形成されている基板ごと炭

化、窒化、ホウ化の処理が為される雰囲気中に晒す。すると、ニッケル等からなるゲート電極やゲート電極とエミッタ基体の間に存在するSiO₂などからなる絶縁層にはほとんど炭化、窒化、ホウ化の影響をほとんど受けないまま、エミッタ基体だけに炭化物、窒化物、ホウ化物からなる被膜が形成される。

【0029】請求項4の発明では、炭化物、窒化物、ホウ化物の生成自由エネルギーの小さい4A族、5A族および6A族の単体金属又はそれらの合金をエミッタ基体に用いることにより、エミッタ基体上の被膜の化学的安定性は向上し、より低温、短時間でエミッタ基体上に所望の被膜が形成されるので、相対的に前記ゲート電極や前記絶縁層への炭化、窒化、ホウ化の影響は更に少なくなる。

【0030】(実施例1)図1に本発明による微小電界放射型電子放出素子の製造方法の一実施例を示す。

【0031】まず低抵抗シリコン単結晶基板5表面に熱酸化により絶縁層として厚さ1.2μmのSiO₂膜6を形成し、続いてこのSiO₂膜6の表面に電子引き出し電圧印可用のゲート電極となる厚さ0.3μmのニッケル膜7をスパッタリングにより堆積する。

【0032】次にニッケル膜7に直径1.5μmの円形の穴を通常のフォトリソプロセスで形成後、ニッケル膜7をマスクとしてSiO₂膜6をドライエッチングすることにより図1(a)のごときゲート電極が底状に突き出した構造を形成する。

【0033】その後アルミニウムの犠牲層8を基板5に対して浅い角度で蒸着する。この工程により図1(b)に示したようにゲート電極は犠牲層8に覆われるとともにゲート孔径は縮小する。

【0034】この後タンタルを基板5に対して垂直に蒸着することによりコーン状のエミッタ基体9を形成する。この工程においてゲート孔は膜の堆積とともに小さくなるので穴の内部に図1(c)のごときコーン状のエミッタ基体を形成することができる。

【0035】この後犠牲層8のエッチングによりゲート電極上の不要のタンタル10を除去して、通常のスピント型の電界放射型電子放出素子図1(d)は完成する。

【0036】続いて、得られた電界放射型電子放出素子のエミッタ基体に炭化物被膜を形成する方法を説明する。

【0037】図2にこの工程に使用した装置の概略を示す。この装置はステンレス製の真空容器12、ターボ分子ポンプおよびロータリーポンプからなる高真空排気系13、ガス供給系14、基板ホルダー15高周波電極16、マッチング回路17、高周波電源18、赤外線導入用石英窓19および赤外線加熱装置20からなる。

【0038】基板ホルダーに図2(d)のスピント型電界放射電子放出素子が形成されたシリコン基板5を素子形成面が高周波電極16と相対するようにセットした後、

真空容器12内を10⁻⁸Torr台まで排気する。

【0039】次に水素をガス供給系14を通して100sccmの流量に調整して真空容器12内に導入しながら赤外線加熱装置20により基板5を1000℃まで急速加熱する。

【0040】続いて前記ガス供給系を通して水素に加えてプロパンを10sccmの流量に調整して真空容器内に導入するとタンタルからなるエミッタ基体9の表面は炭化され始め、1時間の炭化処理によりエミッタ基体9の表面に約30nmの炭化タンタル層11が形成される。

【0041】炭化タンタル層の存在はX線回折法および二次イオン質量分析法により確認した。X線回折パターンには炭化タンタルの(111)、(200)、(220)、(311)および(222)の各格子面からの回折ピークが観察されることから多結晶状の炭化タンタルがエミッタ9の表面に形成されたと考えられる。

【0042】一方ゲート電極のニッケル膜7および絶縁層のSiO₂膜6は上記分析により炭化層の存在が認められなかった。タンタルのみが炭化された原因としてはニッケルおよびSiO₂の炭化物生成自由エネルギーが正であるのに対し、タンタルの炭化物生成自由エネルギーが負側に大きいタンタルの炭化物は非常に安定で生成されやすいことが考えられる。

【0043】このようにして作製したスピント型の電界放射型電子放出素子図1(e)はエミッタ基体9とゲート電極7との間に40Vの電圧を印加すると電子放出が開始し、電子引きだし電圧の大幅な低減が達成された。また1×10⁻⁸Torrという比較的悪い真空度において70V印加による電子放出試験を行ったところ電子放出電流は1週間後にも初期値を維持していた。

【0044】また、比較のため、図1(d)までの工程で得られた、従来のスピント型の電界放射型電子放出素子のエミッタ基体9とゲート電極との間に電圧を印加して電子放出状態を調べた。その結果、95Vの電圧を印可すると電子の放出が開始したが、真空中(1.0×10⁻⁸Torr)における120V、1時間の駆動後の電子放出電流は初期の90%にまで減少し、24時間後には素子が破壊していた。

【0045】以上より、本発明の電子放出素子では、電子引きだし電圧を下げるとともに電子放出特性を長期間安定に保つことを可能とするものであることがわかる。

【0046】(実施例2)図3及び図4に本発明による微小電界放射型電子放出素子の別の実施例を示す。

【0047】先ず石英もしくはホウケイ酸系ガラスなどの透明絶縁性基板21上にスパッタリングにより基板保護層として機能する0.1μmのアルミナ層22および0.8μmの厚さを有するSiO₂層23、さらにエミッタ基体24(この時には、エミッタ基体に加工する前のただの0.3μmのチタン層)を順次堆積し、図3(a)の積層構造を形成する。

【0048】次に鋭い先端形状を有するエミッタ基体を形成するために通常のフォトリソグラフィおよびRIE法により図3(b)及び図4に示した形状にチタン層を加工する。図3(b)及び図4は、各々楔型エミッタ側断面図、楔型エミッタが形成された面を上方から見た正面図である。この時点ではまだエミッタ基体24上のレジスト25は次のゲート電極のリフトオフプロセスに利用するために除去していない。

【0049】その後エミッタ基体24およびレジスト25をマスクとしてSiO₂をドライエッチング法により等方的に加工することにより図3(c)のごときエミッタ基体が底状に突きだした底状突出部29を有する形状を形成する。

【0050】さらにその後ニッケルなどの比較的高融点な金属膜を基板に対して垂直な方向から全面に蒸着することにより図3(d)のごとき構造を形成する。エミッタ基体上の不要なニッケル膜はレジストとともに剥離除去すれば図3(e)のようなゲート電極26パターンを自己整合的に形成することができ、これによってチタンよりなる楔型のエミッタ基体24とゲート電極26が完成する。

【0051】この楔型エミッタを有する微小電界放射型電子放出素子ではエミッタとゲート電極との間隔を0.5μm程度に膜厚によって制御することができるため、50Vという低い電子引き出し電圧から電子放出が開始する。

【0052】本発明は更に低い電子引き出し電圧によって電子放出を可能とするものであり、次にその作製プロセスを詳細に説明する。

【0053】図2に示した装置の基板ホルダー15に図3(e)に示した微小電界放射型電子放出素子が形成された基板5を載置し、真空容器12内を高真空排気系13により10⁻⁸Torr台まで真空排気する。

【0054】次に水素ガス100 sccmをガス供給系14を通して真空容器12内に導入し、高真空排気系13の排気速度を調整することにより真空容器12内の圧力を0.1 Torrに維持する。

【0055】その後RF電極16に高周波電源18からマッチング回路17を通して50Wの高周波電力を供給し、水素ガスをグロー放電させるとともに赤外線加熱装置20により微小電界放射型電子放出素子が形成された基板5に石英窓19を通して赤外線を照射し400℃に基板5全体を10分間加熱する。このプロセスにより基板に付着していた汚れを除去し清浄な表面を得ることができる。

【0056】さらにその後水素ガスに加えてエチレンガス20 sccmをガス供給系14を通して真空容器12内に導入し、圧力を0.1 Torrに再調整した後高周波電極16に100 Wの高周波電力を供給して水素ガスおよびエチレンガスをグロー放電させる。400℃において

炭化水素の活性種にさらされたチタンからなるエミッタ基体24表面は徐々に炭化され、1時間の炭化処理によりエミッタ基体24の表面全体に約0.02μmの炭化チタン層28が均一に形成される。

【0057】このようにして得られたエミッタ基体表面に炭化チタンが形成された楔型の微小電界放射型電子放出素子は25 Vの電子引き出し電圧から電子放出が開始し、しかも10⁻⁶ Torr台の低真空中においても1000時間以上放出電流に何の変化も見られなかった。

【0058】以上本発明によれば他に例を見ない画期的な電界放射型電子放出素子を得ることができる。

【0059】なお、本実施例においてはエミッタとして炭化タンタル及び炭化チタンを用いたが、ニオブ、ジルコニウム、ハフニウムなどの比較炭化物生成自由エネルギーの小さい遷移金属またはそれらの合金を炭化しても同様の好ましい効果を得ることができる。

【0060】さらにアンモニアプラズマによる窒化処理やジボランプラズマによるホウ化処理によっても優れた電子放出特性を有する電界放射型電子放出素子を得ることができる。

【0061】また、炭化、窒化およびホウ化の2種類以上の組み合わせの処理をしても本発明の効果が得られることは自明であり、この場合、炭化、窒化、ホウ化の処理を分けて行い多層状にしてもよいし、炭化、窒化、ホウ化の処理を同時に行ってもよい。

【0062】

【発明の効果】請求項1の発明によれば化学的に安定な酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物などにケミカルエッチングなどの難しい加工を施すことなく、エミッタ基体の表面がエミッタ基体材料より低い仕事関数を有する化学的に安定な導電性材料で被覆されている電子放出素子を容易に得ることができる。

【0063】またエミッタ基体の表面が非常に緻密な炭化物、窒化物、ホウ化物またはその組み合わせからなる被膜で覆われているため、酸素を主体とする残留ガスに対して安定であり比較悪真空度においても安定な電子放出特性が得られ、たとえ局所的な放電がおこったとしてもスパッタされにくい高硬度高融点材料であるため素子の破壊には至らず、長寿命である。

【0064】更に、冷陰極基体をエッチングによって作製しないのでエッチングむらによる各素子間のバラツキもない。

【0065】請求項2の発明によれば電子引き出し電圧が50 V以下で、低真空中においても安定した電子放出特性を示す長寿命の電子放出素子を容易に作製することができる。

【0066】請求項3の発明によれば表面に被膜のないエミッタを有する電子放出素子を作製する従来の薄膜プロセスをそのまま用いることができる。

【0067】請求項4の発明によれば400℃程度の低

10

20

30

40

50

温でも炭化物被膜をエミッタ基体上に形成することが可能で、基板に単結晶シリコンを用いる必要がないので大面積化が可能である。

【0068】以上のように本発明は、従来の電界放射陰極（エミッタ）に簡単な炭化処理、窒化処理、ホウ化処理、またはそれらの組み合わせの処理を施すことにより容易にエミッタ表面に低仕事関数を有し化学的に安定な被膜を形成することを可能とするもので、電子引きだし電圧が低く駆動回路が安価で、低真空中においても安定した電子放出特性を示す長寿命の電子放出素子の製造方法を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 (a)～(e)は本発明の実施例1のプロセスを示す側断面図である。

【図2】 本発明の実施例において使用する炭化処理プロセス用装置を示す概略図である。

【図3】 (a)～(f)は本発明の実施例2のプロセ

スを示す側断面図である。

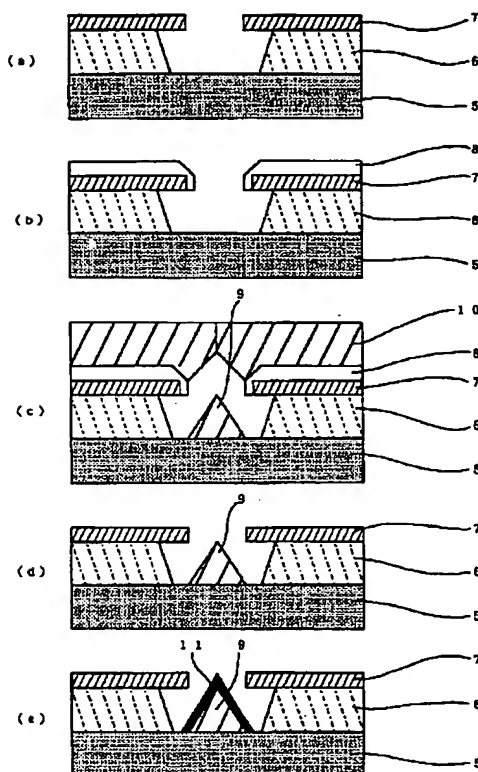
【図4】 本発明の実施例2のプロセスを示す側断面図（図3の(b)）の正面図である。

【図5】 従来のコーン型エミッタを有する電子放出素子の断面図である。

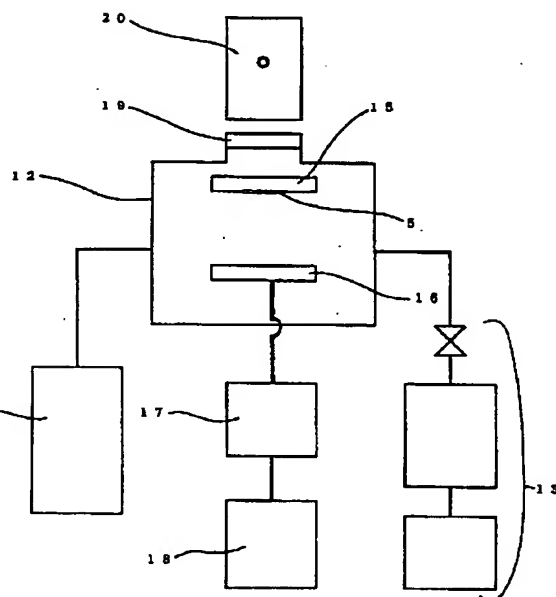
【符号の説明】

- 1 シリコン基板
- 3 ゲート電極
- 4 コーン型エミッタ
- 5 シリコン基板
- 9 エミッタ基体
- 11 炭化タンタル層
- 24 エミッタ基体
- 26 ゲート電極
- 28 炭化チタン層
- 29 底状突出部

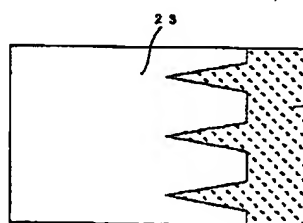
【図1】



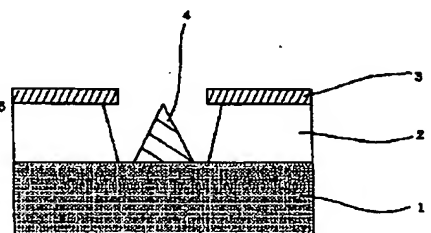
【図2】



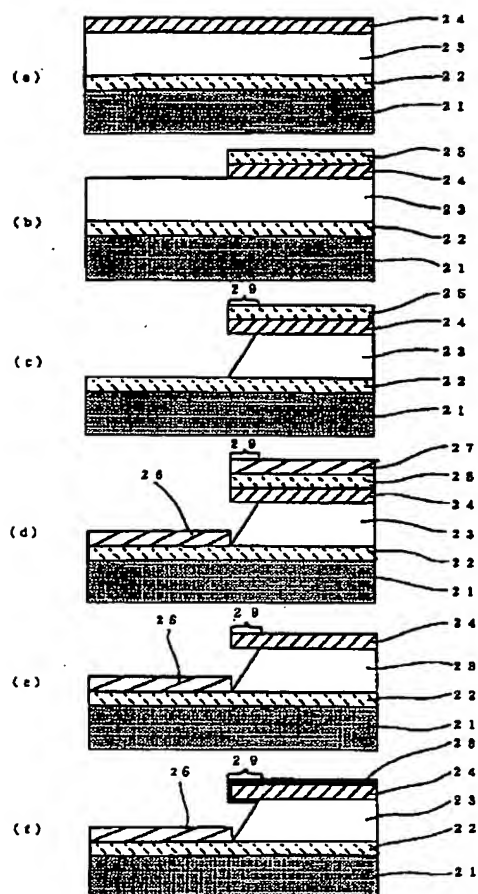
【図4】



【図5】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 濱田 宗光
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー
 ディーケイ株式会社内